

University of Groningen

Characterization of organic semiconductors and optoelectronic elements

Melzer, Christian

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2004

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Melzer, C. (2004). *Characterization of organic semiconductors and optoelectronic elements*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

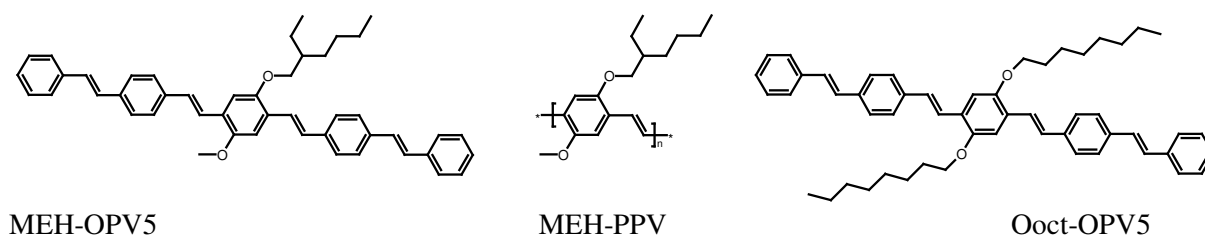
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Heden ten dagen zijn niet alleen optoelektronische elementen, maar ook gelijkrichters en transistoren nog steeds gebaseerd op anorganische halfgeleiders zoals intrinsieke (Ge, Si) of III-IV (GaAs, InSb) halfgeleiders. Reeds in de zestiger jaren kwam een nieuwe klasse van materialen in dit technologieveld: de organische halfgeleider. De geconjugeerde polymere verbindingen zijn met name veelbelovend als optoelektronische elementen, omdat deze makkelijk te verwerken zijn waardoor ze de kostprijs van het gewenste product reduceren, en omdat ze een laag gewicht kennen en flexibel zijn waardoor perspectief bieden voor nieuwe applicaties zoals beeldschermen en zonnecellen. Recentelijk zijn de eerste commerciële producten bestaande uit organische halfgeleiders op de markt verschenen (*Hoofdstuk 1*). Fig. 1 geeft enige voorbeelden van deze geconjugeerde organische halfgeleiders weer.

Organische halfgeleiders bezitten een intrinsieke eigenschap die behoorlijk afwijkt ten opzichte van anorganische halfgeleiders. Anorganische halfgeleiders hebben een atomaire kristallijne structuur met een regelmatige pakking over grote afstanden, terwijl geconjugeerde polymeren een ongeordend materiaal vormen met erg zwakke intermoleculaire interacties welke een zeer grote invloed hebben op de halfgeleider eigenschappen en de uiteindelijk prestatie van het element (device) waarin deze organische materialen zijn toegepast. Om deze organische halfgeleider elementen dichterbij industriële toepassingen te brengen vereist daarom een verdere kennis van de relatie tussen de specifieke karakteristieken van het organische materiaal en de prestaties van het element (device). Dit is dan ook het belangrijkste doel van dit proefschrift.

In *Hoofdstuk 2* worden de experimentele methoden behandeld die gebruikt zijn om de karakteristieken van de organische gelijkrichters en optoelektronische elementen gebaseerd op verschillende organische verbindingen te bestuderen. De ontwikkeling van een geoptimaliseerde infrastructuur voor het prepareren en karakteriseren van de devices beslaat een belangrijk deel van dit huidige onderzoeksproject. Het ontwerp van



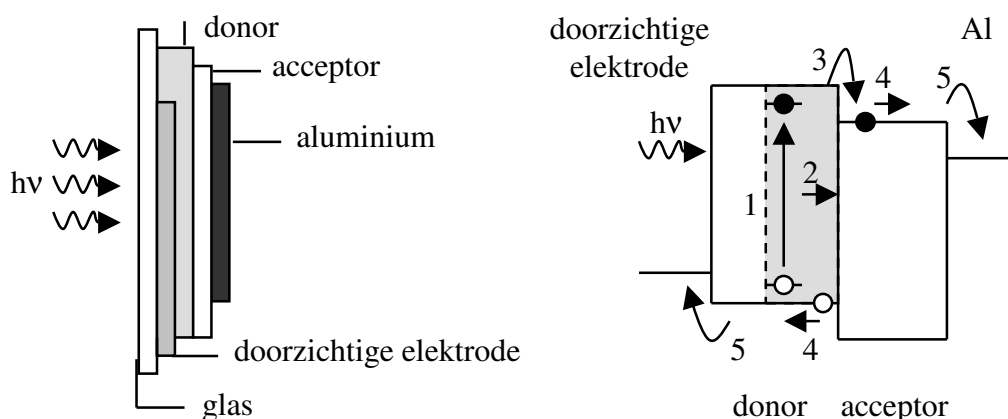
Figuur 1 De bestudeerde oligomere en polymere organische halfgeleiders. Van links naar rechts de chemische structuur van MEH-OPV5, MEH-PPV en Ooct-OPV5.

het geconstrueerde stikstofkasten systeem, bestaande uit drie onderling verbonden stikstofkasten is uitvoerig beschreven. Dit systeem staat toe om de elementen (devices) te prepareren en te karakteriseren in een inerte atmosfeer door middel van de inbouw van natte verwerkingseenheid (wet-processing) en thermische vacuümdepositie faciliteiten en tevens door de implementatie van een variëteit aan geautomatiseerde meetopstellingen.

In *Hoofdstuk 3* wordt een fenomenologisch ladingsdragerinjectiemodel gebaseerd op een beslissende aspecten van de ladingsinjectie van het metaal in de wanordelijke organische halfgeleider gepresenteerd. In wanordelijke organische halfgeleiders is de landingsdrager sterk gelokaliseerd en het ladingsdragertransport omvat opeenvolgende, thermisch geassisteerde hopping processen langs de gelokaliseerde niveaus. Aangezien de reikwijdte van de elektronische golf functie van de ladingen in het metaal binnen in de halfgeleider kleiner is dan de typische afstand tussen gelokaliseerde niveaus, nemen we aan dat de thermisch geactiveerde ladingdragers in het metaal met name de eerste monolaag van de organische halfgeleider bezetten en daardoor een ladingsdragerdichtheid aannemen die overeenkomt met de Boltzmann statistiek. De op deze manier geïnjecteerde ladingsdragers moeten vervolgens ontsnappen aan hun compensatie ladingen in het metaal door naar het dichtstbijzijnde gelokaliseerde niveau te springen. Een vergelijking tussen het injectiemodel en de experimentele data die verkregen zijn uit injectie gelimiteerde unipolaire gelijkrichters gebaseerd op gesubstitueerde oligo(fenyleen vinyleen) (MEH-OPV5, Fig. 1) laat zien hoe belangrijk deze wanordelijke effecten, die bestaan uit wanorde gecontroleerde ladingsdragermobiliteit en wanorde geïnduceerde verlaging van de injectie barrière, zijn. Deze wanorde-effecten zijn fenomenologisch geïntroduceerd in het model. Een perfecte overeenstemming tussen de gemeten en gesimuleerde stroom-voltage karakteristieken is verkregen.

In *Hoofdstuk 4* wordt de impact van de wanorde op de ladingsdragertransport en, meer algemeen, de impact van de wanorde op karakteristieken van unipolaire gelijkrichters uiteen gezet en bediscussieerd op basis van een vergelijking tussen MEH-OPV5 en zijn polymere tegenhanger MEH-PPV (Fig. 1). De gevonden waarde van gatenmobiliteit in het zeer wanordelijke MEH-PPV is lager en meer veld afhankelijk dan in het oligomere materiaal. De verschillende transport eigenschappen zijn toegekend aan de substantiële ongelijkheid van de wanorde energieën, waarvan wij denken dat ze verschillende stroomlimitaties in de unipolaire gelijkrichters veroorzaken. In diodes gebaseerd op het sterk wanordelijke polymeer is de gateninjectiebarrière effectief verlaagd door de wanorde geïnduceerde verbreding van de toestandsdichtheid. Dit resulteert in een substantiële oplading van de halfgeleider en vervolgens een ruimte-ladings-begrensde stroom. In tegenstelling hiermee is de door wanorde geïnduceerde injectiebarrièreverlaging in de oligomere diodes minder en daarom zijn deze diodes injectie gelimiteerd.

In *Hoofdstuk 5* wordt de relatie beschreven tussen de morfologie en de ladingstransport eigenschappen van polykristallijne dunne lagen die zijn opgedampt op



Figuur 2 De schematische structuur van een dubbellaag heterojunctie fotonvoltaïsche cel. De cel wordt belicht vanaf de kant van het glas door het donor materiaal. Kenmerkende donor en acceptor materialen zijn respectievelijk poly(fenyleen vinylenen) en Buckminsterfulleren (C_{60}). Op basis van het energie diagram is het werkingsprincipe geïllustreerd: (1) Exciton formatie als gevolg van licht absorptie; (2) Exciton diffusie; (3) Excitondissociatie aan het donor/acceptor interface. Alleen excitonen gevormd binnen de excitondiffusielengte (grijze gebied) dicht bij de heterojunctie interface zijn gevoelig voor excitondissociatie; (4) Lading transport; (5) Ladingdragercollectie door de elektroden.

een bepaald anode materiaal dat wordt gebruikt in het onderzoeksgebied voor organische elektronica. De dunne lagen van een gesubstitueerde hoog kristallijn oligo(fenyleen vinyleen) (Ooct-OPV5), die is geprepareerd onder verschillende opdamp condities, zijn gekarakteriseerd op het gebied van de structurele en gatengeleiding eigenschappen. Hier werd gevonden dat de gatenmobiliteit in dunne lagen van Ooct-OPV5 toeneemt en minder veld afhankelijke worden naar mate de substraat temperatuur hoger is tijdens het opdammen. Deze observatie is voornamelijk gerelateerd aan de toename van de grootte en kwaliteit van de kristallen waardoor de wanorde energie, de ladingsdrager vallen (traps) en het aantal grensvlakken van het kristal is afgenomen in de dunne lagen. Bovendien resulteert de toename van de substraat temperatuur in een verandering van de relatieve hoeveelheid van twee polykristallijne structuren en de oriëntatie naar de voorkeursrichting van de stroom. Terwijl één bepaalde polykristallijne structuur hoofdzakelijk aanwezig was indien de dunne lagen waren opgedampt bij lage substraat temperaturen, de andere uitsluitend voor kwam bij substraat temperaturen boven de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Doch de invloed van de relatieve aanwezigheid van de twee polykristallijne structuren (gevormd bij hoge en lage temperatuur) kon niet helemaal worden begrepen, omdat de kristalstructuur die bij lage temperatuur wordt verkregen niet bekend is.

In *Hoofdstuk 6* wordt de relatie tussen de prestatie van organische dunne lagen in diodes en de bijbehorende experimenteel verkregen energie diagrammen beschreven. Er is aangetoond dat het opdammen van kleine organische moleculen op

metalen incidenteel resulteerde in niet bij elkaar passende vacuümniveaus van het metaal en de organische halfgeleider, die veroorzaakt wordt door een elektrisch veld aan het interface. We demonstreerde dat de verschuiving van de vacuümniveaus aan het interface een nadelige invloed hebben op de processen van de ladingdrageroverdracht van het metaal naar de organische halfgeleider, omdat deze verschuiving de energiebarrière verandert die de ladingen moeten overkomen om uit het metaal te kunnen worden geëmitteerd. In deze context werd een sterke interactie tussen MEH–OPV5 en zilver of goud gevonden, die resulteerde in een grote verschuiving van de vacuümniveaus bij het metaal–organische interface en in een hoge gaten- en elektroninjectiebarrière met als gevolg dat het meten van de stroom door de organische dunne laag diodes onmogelijk werd gemaakt. In tegenstelling met het hiervoor genoemde, resulteerde de interactie tussen het Buckminsterfulleren (C_{60}) en zilver of goud in een gematigde elektroninjectiebarrière, waardoor een substantiële elektroninjectiestroom kon worden geobserveerd. Daarnaast was ook de FCC–SC fase overgang van C_{60} bij 250 K te zien in de karakteristieken van de diode.

In *Hoofdstuk 7* rapporteren we over de relatie tussen de morfologie van de dunne laag en de fotonvoltaïsche prestatie van de cel die opgebouwd is uit MEH–OPV5 als donor en C_{60} als acceptor. We vergelijken cellen opgebouwd uit een vlakke dubbellaag structuur met cellen bestaande uit een aselect mengsel van functionaliteiten. Het ontwerp en de werking van de fotonvoltaïsche cellen met een dubbellaag heterojunctie is weergegeven in Fig. 2. De superieure monochromatische stroomconversie efficiëntie van de dubbellaagcel is het resultaat van het feit dat de iets lagere fotonvoltaïsche gevoeligheid wordt gecompenseerd door een hogere vulfactor en openklemspanning. Kenmerkend is dat de optische excitatie van de organische halfgeleider resulteert in een sterk gebonden elektron–gat paren (excitonen), die moeten worden gescheiden voordat ze beïnvloed kunnen worden door het externe circuit. De dissociatie van de excitonen gebeurt efficiënt aan het interface van twee materialen met verschillende ionisatiepotentialen en elektronaffiniteiten zoals deze in het algemeen worden toegepast in donor/acceptor fotonvoltaïsche systemen. Echter, omdat de excitondiffusielengte kenmerkend korter is dan absorptiediepte van het licht, is een percolatie van de donor en acceptor heterojuncties efficiënter op het gebied van excitondissociatie dan een conventionele dubbellaagstructuur met een enkele, vlakke donor/acceptor heterojunctie, waardoor de onderzochte cellen gebaseerd op een aselect mengsel van beide resulteerde in een hoger fotonvoltaïsche gevoeligheid. Echter het verschil in de fotonvoltaïsche gevoeligheid is klein en we wijzen dit hoofdzakelijk toe aan een niet geoptimaliseerde fasescheiding in het aselecte mengsel en een lange excitondiffusielengte in het donor materiaal. In dit opzicht is de toename van de oppervlakte van de heterojunctie in de dubbellaagstructuur geïnduceerd door een uitgesproken ruwheid van de donor laag alleen van secundair belang. Bovendien ondervonden we dat de openklemspanning van de onderzochte cellen sterk afhangt van de interacties van het interface zoals die werden gevonden in *Hoofdstuk 6* wat resulteerde in een lagere openklemspanning voor het aselecte mengsel dan voor de dubbellaag heterojunctie cel. Deze observatie is rationeel afgeleid op basis van een simpel verdunningsmodel die we hebben gebruikt om de openklemspanning van een

aselecte heterojunctie cel te correleren aan de interacties aan het interface waarbij de morfologie van het mengsel werd meegenomen in het model.

De behoefte aan een verbeterde ruimtelijke verdeling van de donor- en acceptorfasen in een mengsel heeft ons uiteindelijk geleid naar het gebruik van een donor/acceptor diblokcopolymeer, die een microfase scheiding in de orde van grootte van nanometers liet zien, wat vergelijkbaar is met de kenmerkende excitondiffusielengte. Dit resulteerde in een sterk verbeterde fotonvoltaïsche gevoeligheid van het diblokcopolymeer ten opzichte van het mengsel van beide afzonderlijke homopolymeren, hoewel de fotonvoltaïsche prestaties in het algemeen matig waren. Deze matige fotonvoltaïsche prestatie kon worden gerelateerd aan het ontbreken van de ordering over lange afstanden waardoor de transport eigenschappen matig waren.

In conclusie hebben wij gelijkrichters en optoelektronische elementen (devices) gebaseerd op oligomere en polymere organische halfgeleiders onderzocht op de karakteristieken en dit gerelateerd aan de structurele eigenschappen. We benadrukken wanordelijke, kristallijne en gemengde halfgeleidende systemen. Er is aangetoond dat binnen een grote verscheidenheid aan lengteschalen, de organisatie van de gebruikte organische halfgeleiders van cruciaal belang is voor de prestaties van deze elementen bestaande uit dunne lagen. Vanaf de moleculaire conformatie, de intermoleculaire rangschikking tot aan de ordering over lange afstanden van organische halfgeleider systemen kunnen de structurele eigenschappen worden afgestemd om elementen te verkrijgen die voldoen aan de industriële eisen.

